

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. April 2004 (01.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/026939 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation: C08G 65/26
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010109
- (22) Internationales Anmeldedatum:
11. September 2003 (11.09.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 42 399.7 12. September 2002 (12.09.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
„ 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder: und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BOHRES, Edward [DE/DE]; Q 1, 19, 68161 Mannheim (DE). HIBST, Hartmut [DE/DE]; Bräunlichstr. 23, 69198 Schriesheim (DE). STÖSSER, Michael [DE/DE]; Ulmenweg 9, 67141 Niehofen (DE). RUPPEL, Raimund [DE/DE]; Braunschweiger Str. 8, 01127 Dresden (DE). BAUM, Eva [DE/DE]; Ruhlander Str. 123, 01987 Schwarzheide (DE).
- (74) Anwalt: HÖRSCHLER, Wolfram, J.; Isenbruck Bösl
Hörschler Wichmann Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12,
68165 Mannheim (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalen Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 2004/026939 A1

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF POLYETHEROLS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYETHEROLEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of a polyetherol, wherein at least one alkylene oxide is reacted with at least one starter compound in the presence of one catalyst of general formula (I): $M^1_p[M^2_qO_x(OH)_{2x-2q}]_x$. The invention also relates to polyetherols produced according one inventive method and the use thereof for polyurethane synthesis, as a fuel additive or as a surfactant.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Polyetherols umfassend die Umsetzung mindestens eines Alkylenoxids mit mindestens einer Starterverbindung in Gegenwart eines Katalysators der allgemeinen Formel (I): $M^1_p[M^2_qO_x(OH)_{2x-2q}]_x$, sowie die nach einem derartigen Verfahren hergestellten Polyetherole und deren Verwendung für die Polyurethansynthese, als Kraftstoffadditiv oder als Tensid.

Verfahren zur Herstellung von Polyetherolen

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Polyetherols, umfassend die Umsetzung mindestens eines Alkylenoxids mit mindestens einer Starterverbindung in Gegenwart eines Multimetalloxid-Katalysators, sowie die nach einem derartigen Verfahren hergestellten Polyetherole, insbesondere Polypropylenglykol oder Polyethylenglykol, und deren Verwendung für die Polyurethansynthese, als Kraftstoffadditiv oder als Tensid.

10

Polyetherole können abhängig von den eingesetzten Starterverbindungen und Alkylenoxiden für unterschiedliche Anwendungen eingesetzt werden. Insbesondere für Polyurethansynthesen spielen di- oder multifunktionelle Polyetherole als Edukt eine wichtige Rolle.

15

Syntheseverfahren für Polyetherole unter Verwendung verschiedener Katalysatoren sind prinzipiell aus dem Stand der Technik bekannt. So beschreibt beispielsweise die WO 99/44739 die Verwendung geträgerter Doppelmetallcyanid-Katalysatoren für die Synthese von Polyetheralkoholen aus Alkylenoxiden und geeigneten Starterverbindungen.

20

Auch die Verwendung anderer Katalysatoren für derartige Verfahren ist im Stand der Technik beschrieben. So beschreibt beispielsweise die EP-A 1 002 821 Metall-Antimonate und Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen unter Verwendung derartiger Katalysatoren. Bei den in der EP-A 1 002 821 offenbarten Katalysatoren handelt es sich insbesondere um Antimonate von Erdalkalimetallen, Metallen der Gruppen IIA, IIIA, VA des Periodensystems der Elemente oder Übergangsmetallen der Gruppen IIB, IIIB, VB oder VIIB. Darüber hinaus wird die Umsetzung von Wasser oder polyfunktionellen Alkoholen mit einem Alkylenoxid zu Polyetherpolyolen in Gegenwart dieser Antimonate als Katalysator beschrieben.

25

30

Die dort als Katalysator beschriebenen Metall-Antimonoxidhydroxide sind durch einen vergleichsweise hohen Hydroxidanteil gekennzeichnet. Dies kann zu che-

35

mischer Instabilität bei erhöhten Temperaturen bei der Polyetherolsynthese führen. Darüber hinaus weisen die dort beschriebenen Katalysatoren ein vergleichsweise geringe spezifische BET-Oberfläche auf, was zu einer geringeren katalytischen Aktivität führt.

- 5 Ausgehend vom Stand der Technik bestand damit eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Polyetherolen unter Verwendung bei erhöhter Temperatur stabilerer Katalysatoren bereitzustellen.
- 10 Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Polyetherols umfassend die Umsetzung mindestens eines Alkylenoxids mit mindestens einer Starterverbindung in Gegenwart eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass eine Multimetalloxid-Verbindung der allgemeinen Formel I als Katalysator eingesetzt wird:



in der

- 20 - M^1 mindestens ein Element der Gruppen IA, IIA, IIIA, IVA, VA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB und/oder VIIIB des Periodensystems der Elemente ist,
- M^2 mindestens ein Element der Gruppen IVA, VA und/oder VIA
- 25 des Periodensystems der Elemente ist,
- n eine gebrochene oder ganze Zahl von 2 bis 3, insbesondere von größer 2 bis 3, ist,
- 30 - p 0 oder eine gebrochene oder ganze Zahl größer als 0 ist,
- q eine gebrochene oder ganze Zahl größer als 0 ist, und
- x eine gebrochene oder ganze Zahl von 1 bis 20 ist.

- Erfindungsgemäß ist das Metall M^1 mindestens ein Element einer der Gruppen IA, IIA, IIIA, IVA, VA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB und/oder VIIIB des Periodensystems der Elemente. Insbesondere ist das Metall M^1 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminium, Zinn, Magnesium, Titan, Zirkon, Cadmium, Lanthan und Zink, besonders bevorzugt Zink und Aluminium. Das Metall M^2 ist mindestens ein Element der Gruppen IVA, VA und/oder VIA des Periodensystems der Elemente. Vorzugsweise ist M^2 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Arsen, Antimon, Bismut, Zinn, Germanium, Selen und Tellur, besonders bevorzugt Arsen, Antimon oder Arsen und Antimon, insbesondere Antimon.
- Die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren haben also ein OH/O-Verhältnis von 0 bis 1, insbesondere von 0 bis kleiner 1. Durch den vergleichsweise geringen Anteil an OH-Gruppen zeichnen sich die als Katalysator eingesetzten Multimetalloxid-Verbindungen durch eine verbesserte thermische Stabilität aus.
- Derartige Multimetalloxid-Verbindungen können kostengünstig beispielsweise aus einfachen Ausgangsverbindungen der Metalle M^1 und M^2 hergestellt werden, beispielsweise aus Salzen, Oxidhydroxiden oder Oxiden der Metalle M^1 und M^2 . Dabei eignen sich prinzipiell alle dem Fachmann bekannten geeigneten Salze, insbesondere wasserlösliche Salze wie Chloride, Acetate, Nitrate oder Acetylacetonate. Vorzugsweise werden die erfindungsgemäß als Katalysator eingesetzten Multimetalloxid-Verbindungen aus einem Salz des Metalls M^1 und einem Oxid, Oxidhydroxid oder Hydroxid des Metalls M^2 hergestellt.
- Diese einfachen Ausgangsverbindungen der Metalle M^1 und M^2 können insbesondere als Mischungen entweder durch eine Festkörperreaktion, beispielsweise mittels Kalzination, oder in einem Lösungsmittel in Lösung oder Suspension, insbesondere in Wasser, umgesetzt werden. Es kann dabei auch vorteilhaft sein, das Metall M^2 zunächst in einer niedrigeren Oxidationsstufe einzusetzen und diese vor oder während der Umsetzung mit dem Salz des Metalls M^1 zur gewünschten Oxidationsstufe zu oxidieren.
- Die Umsetzung der Ausgangsverbindungen bei der Herstellung des Katalysators in Gegenwart eines Lösungsmittels erfolgt vorzugsweise bei erhöhten Temperaturen, im allgemeinen über 40°C, beispielsweise bei mindestens 60°C, bevorzugt bei mindestens 70°C, insbesondere bei mindestens 80°C oder bei mindestens

- 90°C. Die dabei erhaltene Suspension kann vom Lösungsmittel befreit werden. Die Trocknung kann beispielsweise mittels Sprühtrocknung erfolgen. Ebenso ist es jedoch auch möglich, den Katalysator mittels Gefriertrocknung oder konventioneller Trocknung, das heißt beispielsweise durch Abfiltrieren oder Zentrifugieren, Waschen und anschließende Trocknung, beispielsweise bei erhöhter Temperatur, zu trocknen. Das erhaltene Produkt kann anschließend vorzugsweise kalziniert werden. Der Kalzinationsschritt erfolgt bevorzugt bei Temperaturen von 100 °C bis 700°C, beispielsweise bei 200°C bis 650°C, vorzugsweise 200 bis ≤ 600°C, besonders bevorzugt 250 bis ≤ 580°C, häufig ≤ 550°C. In der Regel wird für einen Zeitraum von 10 min bis zu mehreren Stunden kalziniert. Die Kalzination kann generell unter Inertgas, aber auch unter einem Gemisch aus Inertgas und Sauerstoff wie z. B. Luft oder auch unter reinem Sauerstoff erfolgen. Eine Kalzination unter einer reduzierenden Atmosphäre ist auch möglich. In der Regel nimmt die erforderliche Kalzinationsdauer mit zunehmender Kalzinierungstemperatur ab.

- Als Katalysator für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Multimetalloxid-Verbindungen mit M^2 Antimon werden beispielsweise in der WO 99/51341 und der DE-A 24 07 677 beschrieben, auf deren diesbezüglichen Inhalt vollumfänglich Bezug genommen wird.

Als für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet haben sich insbesondere Antimonate der allgemeinen Formel I erwiesen, wobei M^2 Antimon ist.

- Die Multimetalloxid-Verbindungen sind z. B. nach den in der DE-A 24 076 77 ausführlich beschriebenen Herstellweisen erhältlich.

- Sofern in der allgemeinen Formel I M^2 für Antimon steht, ist eine Verfahrensweise bevorzugt, bei der man Antimontrioxid und/oder Sb_2O_4 in wässrigem Medium mittels Wasserstoffperoxid in einer Menge, die der stöchiometrischen gleich ist oder diese übersteigt, bei Temperaturen zwischen 40 und 100°C zu Antimon (V)-Oxidhydroxidhydrat oxidiert, bereits vor dieser Oxidation, während dieser Oxidation und/oder nach dieser Oxidation wässrige Lösungen und/oder Suspensionen von geeigneten Ausgangsverbindungen der übrigen elementaren Konstituenten der Multimetalloxid-Verbindungen zusetzt, gegebenenfalls NH_3 zugibt, anschließend gegebenenfalls bei einer Temperatur zwischen 40 und 100°C für eine defi-

nierte Zeit nachrührt, daraufhin das resultierende wässrige Gemisch trocknet, vorzugsweise sprühtrocknet bei einer Eingangstemperatur von 200 bis 600°C und einer Ausgangstemperatur von 80 bis 150°C, und danach das innige Trockengemisch wie beschrieben kalzinieren. Durch NH_3 -Zugabe kann der pH-Wert des Reaktionsgemischs geändert werden. In vielen Fällen kann es günstig sein, eine stöchiometrische Menge NH_3 in Bezug zur Menge des Metallsalzes zuzugeben, dies ist jedoch nicht zwingend erforderlich.

Bei dem oben beschriebenen Verfahren kann man z. B. wässrige Wasserstoffperoxidlösungen mit einem H_2O_2 -Gehalt von 5 bis 33 oder mehr Gew.-% verwenden. Eine nachträgliche Zugabe von geeigneten Ausgangsverbindungen der übrigen elementaren Konstituenten der Multimetalloxid-Verbindungen ist vor allem dann zu empfehlen, wenn diese das Wasserstoffperoxid katalytisch zu zersetzen vermögen. Selbstverständlich könnte man aber auch das entstandene Antimon(V)-Oxidhydroxidhydrat aus dem wässrigen Medium isolieren und z. B. trocken mit geeigneten feinteiligen Ausgangsverbindungen der übrigen elementaren Konstituenten der Multimetalloxid-Verbindungen innig vermischen und anschließend dieses innige Gemisch wie beschrieben kalzinieren.

Nach erfolgter Kalzinierung können die Multimetalloxid-Verbindungen nochmals zerkleinert werden, beispielsweise durch Naß- oder Trockenmahlen, z. B. in einer Kugelmühle oder durch Strahlmahlen.

Eine bevorzugte Herstellweise der Multimetalloxid-Verbindungen besteht darin, Antimontrioxid und/oder Sb_2O_4 in wässrigem Medium mittels Wasserstoffperoxid zunächst in eine, vorzugsweise feinteilige, Sb(V)-Verbindung, z. B. Sb(V)-Oxidhydroxidhydrat, überzuführen, die dabei resultierende wässrige Mischung mit einer ammoniakalischen wässrigen Lösung eines wasserlöslichen Salzes, beispielsweise eines Acetats, des Metalls M^1 zu versetzen, die resultierende wässrige Mischung nachzurühren und zu trocknen, z. B. wie beschrieben sprühtrocknen, und das erhaltene Pulver, gegebenenfalls nach anschließendem Verketten mit Wasser und darauffolgendem Versträngen und Trocknen, wie beschrieben zu kalzinieren.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung in einer bevorzugten Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung eines Polyetherols, wobei zur Herstellung der entsprechenden Multimetalloxid-Verbindung Sb_2O_3 oder Sb_2O_4 eingesetzt wird.

- 5 Die Multimetalloxid-Verbindungen der allgemeinen Formel I weisen besonders vorteilhafte katalytische Eigenschaften bezüglich der Herstellung von Polyethero- len auf.

- 10 Erfindungsgemäß ist es dabei bevorzugt, dass für das Verfahren zur Herstellung eines Polyetherols als Katalysator eine Multimetalloxid-Verbindung der allge- meinen Formel I eingesetzt wird, die mindestens eine der folgenden Eigenschaften erfüllt:

- 15 (1) p ist eine ganze oder gebrochenen Zahl von 0 bis 3, bevorzugt von 0,5 bis 2, insbesondere von 0,9 bis 1,1, beispielsweise 1;
(2) q ist eine ganze oder gebrochenen Zahl von größer 0,5 bis 3, bevor- zugt von 0,7 bis 2, insbesondere von 0,9 bis 1,1, beispielsweise 1;
(3) x ist eine ganze oder gebrochene Zahl von 1,2 bis 14, bevorzugt von 1,4 bis 7, insbesondere von 1,6 bis 5, beispielsweise von 1,8 bis 3,2;
20 (4) das Metall M^2 ist Antimon und/oder Arsen;
(5) das Metall M^1 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alumi- nium, Zinn, Magnesium, Titan, Zirkon, Cadmium, Lanthan und Zink; und
25 (6) n ist eine ganze oder gebrochene Zahl von 2 bis 3, bevorzugt von größer 2 bis 3.

- 30 In einer speziellen Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Ver- fahren zur Herstellung eines Polyetherols, wobei als Katalysator eine Multime- talloxid-Verbindung der allgemeinen Formel I eingesetzt wird, die mindestens eine der folgenden Eigenschaften erfüllt:

- 35 (1') p ist 1;
(2') q ist 1;
(3') x ist eine ganze oder gebrochene Zahl von 1,8 bis 3,2;
(4') das Metall M^2 ist Antimon;

- (5') das Metall M^I ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zink und Aluminium; und
(6') n ist eine ganze oder gebrochene Zahl von größer 2 bis 3.

5 Ebenso ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, dass die als Katalysator eingesetzte Multimetalloxid-Verbindung zwei oder mehrere der Eigenschaften (1') bis (6') erfüllt. Insbesondere kann eine in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Katalysator eingesetzte Multimetalloxid-Verbindung alle der Eigenschaften (1') bis (6') erfüllen.

10

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren, bei dem der eingesetzte Katalysator die allgemeine Formel $Zn[SbO_n(OH)_{2(3-n)}]_2$ oder $Al[SbO_n(OH)_{2(3-n)}]_3$ hat, wobei n eine ganze oder gebrochene Zahl von 2 bis 3 ist, bevorzugt von größer 2 bis 3.

15

Die vorliegende Erfindung betrifft in einer bevorzugten Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung eines Polyetherols, wobei das Metall M^I Zink oder Aluminium ist.

- 20 In der Regel liegt die in einem erfindungsgemäßen Verfahren als Katalysator eingesetzte Multimetalloxid-Verbindung im wesentlichen in kristalliner Form vor. D. h., in der Regel besteht die Multimetalloxid-Verbindung im wesentlichen aus kleinen Kristalliten, deren Größtausdehnung in typischer Weise 0,05 bis 100 μm beträgt. Selbstverständlich kann die Multimetalloxid-Verbindung aber auch
25 amorph und/oder kristallin vorliegen.

Geeignete Multimetalloxid-Verbindungen weisen beispielsweise eine Kristallstruktur auf, die isotyp ist zur Struktur des Minerals Parzite, also $Cu_2Sb_2(O,OH)_7$. Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung eines
30 Polyetherols wobei die Multimetalloxid-Verbindung der allgemeinen Formel I eine Kristallstruktur aufweist, die isotyp ist zur Struktur des Minerals Parzite.

Die katalytische Aktivität der eingesetzten Multimetalloxid-Verbindungen ist beispielsweise auch abhängig von der spezifischen BET-Oberfläche der Verbindungen. Die gemäß Brunner-Emmet-Teller ermittelte spezifische BET-Oberfläche
35 wird dabei beispielsweise durch die Kazinierungstemperatur beeinflusst. Die für

das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Multimetalloxid-Verbindungen weisen beispielsweise eine spezifisch BET-Oberfläche von 15 bis 500 m²/g auf, bevorzugt von 20 bis 200 m²/g, insbesondere von 20 bis 150 m²/g, besonders bevorzugt von 40 bis 150 m²/g.

5

Daher betrifft die vorliegende Erfindung in einer bevorzugten Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung eines Polyetherols, wobei die Multimetalloxid-Verbindung der allgemeinen Formel I eine spezifische BET-Oberfläche von 15 bis 500 m²/g aufweist.

10

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Katalysator-Konzentration bezogen auf das Produkt ist erfindungsgemäß kleiner als 5,0 Gew.-%, bevorzugt kleiner als 2,0 Gew.-%, insbesondere kleiner als 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner als 1,0 Gew.-%. Dabei kann der Katalysator erfindungsgemäß beispielsweise als Suspension oder als Festbettkatalysator eingesetzt werden.

15

Erfindungsgemäß können als Starterverbindungen für das erfindungsgemäße Verfahren alle dem Fachmann bekannten geeigneten Verbindungen mit aktivem Wasserstoff eingesetzt werden. Bevorzugt sind erfindungsgemäß als Starter-Verbindungen OH-funktionelle Verbindungen, beispielsweise OH-mono- oder polyfunktionelle Verbindungen.

20

Daher betrifft die vorliegende Erfindung in einer weiteren Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung eines Polyetherols, wobei die Starterverbindung eine OH-mono- oder polyfunktionelle Verbindung ist.

25

Als Starter-Verbindung geeignet sind erfindungsgemäß beispielsweise die folgenden Verbindungen: Wasser, organische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure und Terephthalsäure, aliphatische und aromatische, gegebenenfalls N-mono-, N,N- und N,N'-dialkylsubstituierte Diamine mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie gegebenenfalls mono- und dialkylsubstituiertes Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, 1,3-Propylendiamin, 1,3- bzw. 1,4-Butylendiamin, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- und 1,6-Hexamethylendiamin, Phenylendiamine, 2,3-, 2,4- und 2,6-Toluyldiamin und 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diamino-di-phenylmethan. Als Startermoleküle kommen ferner in Betracht: Alkanolamine, wie z. B. Ethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-ethanolamin, Dial-

30

35

kanolamine, wie z. B. Diethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin, und Trialkanolamine, wie z. B. Triethanolamin, und Ammoniak sowie ein- oder mehrwertige Alkohole, wie Monoethylenglykol, Propandiol-1,2 und-1,3, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit und Saccharose. Bevorzugt werden als Polyetherpolyalkohole Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Wasser, Monoethylenglykol, Diethylenglykol, Propandiol-1,2, Dipropylenglykol Glycerin, Trimethylolpropan, Ethylendiamin, Triethanolamin, Pentaerythrit, Sorbit und/oder Saccharose einzeln oder in Mischungen eingesetzt.

Die Starter-Verbindungen können erfindungsgemäß auch in Form von Alkoxyaten, insbesondere solche mit einem Molekulargewicht M_w in Bereich von 62 bis 15000 g /Mol zum Einsatz kommen.

Ebenso geeignet sind jedoch auch Makromoleküle mit funktionellen Gruppen, die aktive Wasserstoff-Atome aufweisen, beispielsweise Hydroxylgruppen, insbesondere solche, die in der WO 01/16209 genannt sind.

Insbesondere bevorzugt sind als Starter-Verbindungen monofunktionelle oder polyfunktionelle Alkohole mit 1 bis 24 C-Atomen, besonders bevorzugt sind erfindungsgemäß Starter-Verbindungen mit 8 bis 15 C-Atomen, insbesondere 10 bis 15 C-Atomen wie beispielsweise Tridekanol.

Erfindungsgemäß geeignete Alkohole sind also insbesondere Octanol, Nonanol, Dekanol, Undekanol, Dodekanol, Tridekanol, Tetradekanol, Pentadekanol, Ethylhexanol, Propylheptanol, Fettalkohole mit 10 bis 18 C-Atomen, Oxoalkohole, iso-Octanol, iso-Nonanol, iso-Dekanol, iso-Undekanol, iso-Dodekanol, iso-Tridekanol, iso-Tetradekanol, iso-Pentadekanol, bevorzugt iso-Dekanol, 2-Propylheptanol, Tridekanol, iso-Tridekanol oder Gemische aus C_{13} - bis C_{15} -Alkoholen.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung eines Polyetherols, wobei die Starterverbindung ein monofunktioneller oder polyfunktioneller Alkohol mit 1 bis 24 C-Atomen ist.

- Für das erfindungsgemäße Verfahren können prinzipiell alle geeigneten Epoxide eingesetzt werden. Geeignet sind beispielsweise C_2 - C_{20} -Alkylenoxide, wie Ethylenoxid, Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid, Isobutylenoxid, Pentenoxid, Hexenoxid, Cyclohexenoxid, Styroloxid, Dodecenepoxid, Octadecenepoxid, und Mischungen dieser Epoxide. Insbesondere geeignet sind Ethylenoxid, Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid und Pentenoxid, wobei Ethylenoxid, Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid und Isobutylenoxid besonders bevorzugt sind.
- 10 Daher betrifft die vorliegende Erfindung in einer bevorzugten Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung eines Polyetherols, wobei das Alkylenoxid Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid ist oder eine Mischung aus zwei oder mehr davon.
- 15 Erfindungsgemäß kann das Alkylenoxid auch in Form eines Gemischs eingesetzt werden. Vorteilhafterweise kann es sich bei einem Gemisch beispielsweise um ein Raffinat (I)-Oxid-Gemisch handeln. Unter einem Raffinat (I)-Oxid-Gemisch wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Gemisch verstanden, das durch Oxidation eines Raffinat I Stroms erhalten wurde.
- 20 Die Zusammensetzung des Raffinat (I)-Oxid-Gemischs ist von dem zur Herstellung eingesetzten Raffinat Strom abhängig. Das aus einem Steamcracker erhaltene Raffinat (I)-Gemisch enthält Isobuten, 1-Buten und 2-Buten. Dieses Gemisch kann direkt oxidiert werden. Dabei werden die entsprechenden Oxirane als Raffinat (I)-Oxid-Gemisch erhalten.
- 25 Die Verwendung eines Raffinat (I)-Oxid-Gemischs für das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass das eingesetzte Alkylenoxid-Gemisch im wesentlichen ohne vorherige Reinigung und Trennung der einzelnen Komponenten umgesetzt werden kann. Dadurch kann eine besonders kostengünstige Fahrweise des Verfahrens durch Einsatz billiger Edukte erreicht werden. In einer speziellen Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung daher ein Verfahren zur Herstellung eines Polyetherols, wobei ein Raffinat (I)-Oxid-Gemisch umgesetzt wird. Das Raffinat (I)-Oxid-Gemisch kann dabei im wesentlichen ohne Reinigung oder
- 30 nach einer vorherigen Reinigung eingesetzt werden.
- 35

Erfindungsgemäß wird das Verfahren zur Herstellung der Polyetherole bei einer Temperatur von 100°C bis 180°C, bevorzugt 110°C bis 150°C durchgeführt. Vorzugsweise wird das Verfahren bei Drücken von 0 bar bis 50 bar durchgeführt.

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls die Verwendung einer Multimetalloxid-Verbindung der allgemeinen Formel I als Katalysator zur Herstellung eines Polyetherols aus mindestens einem Alkylenoxid und mindestens einer Starterverbindung:



in der

- 15 - M^1 mindestens ein Element der Gruppen IA, IIA, IIIA, IVA, VA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB und/oder VIIIB des Periodensystems der Elemente ist,
 - M^2 mindestens ein Element der Gruppen IVA, VA und/oder VIA des Periodensystems der Elemente ist,
 - 20 - n eine gebrochene oder ganze Zahl von 2 bis 3, insbesondere von größer 2 bis 3, ist,
 - p 0 oder eine gebrochene oder ganze Zahl größer als 0 ist,
 - 25 - q eine gebrochene oder ganze Zahl größer als 0 ist, und
 - x eine gebrochene oder ganze Zahl von 1 bis 20 ist.
- 30 Ebenso betrifft die vorliegende Anmeldung Polyetherole, insbesondere Polypropylenglykol oder Polyethylenglykol, erhältlich gemäß einem Verfahren umfassend die Umsetzung mindestens eines Alkylenoxids mit mindestens einer Starterverbindung in Gegenwart eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass eine Multimetalloxid-Verbindung der allgemeinen Formel I als Katalysator eingesetzt
- 35 wird:



in der

- 5 - M^1 mindestens ein Element der Gruppen IA, IIA, IIIA, IVA, VA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB und/oder VIIIB des Periodensystems der Elemente ist,
- 10 - M^2 mindestens ein Element der Gruppen IVA, VA und/oder VIA des Periodensystems der Elemente ist,
- n eine gebrochene oder ganze Zahl von 2 bis 3 insbesondere von größer 2 bis 3, ist,
- 15 - p 0 oder eine gebrochene oder ganze Zahl größer als 0 ist,
- q eine gebrochene oder ganze Zahl größer als 0 ist, und
- x eine gebrochene oder ganze Zahl von 1 bis 20 ist.

20

Die erfindungsgemäß erhaltenen Polyetherole zeichnen sie sich beispielsweise durch eine enge Molekulargewichtsverteilung und geringe Anteile an hochmolekularen Verunreinigungen aus.

- 25 Die erfindungsgemäßen Polyetherole eignen sich je nach Art der eingesetzten Starterverbindung und des Alkylenoxids für verschiedene Anwendungen. Polyetherole, die durch Umsetzung monofunktionaler Starterverbindungen mit einem oder mehreren Alkylenoxiden erhalten werden, eignen sich beispielsweise als Kraftstoffadditive oder Tenside. Sofern Starter-Verbindungen mit zwei oder mehr
- 30 aktiven funktionellen Gruppen eingesetzt werden, eignen sich die erhaltenen Polyetherole insbesondere für die Verwendung in der Polyurethansynthese.

- Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung eines Polyetherols erhältlich nach einem erfindungsgemäßen Verfahren oder eines Polyetherols, das
- 35 unter erfindungsgemäßer Verwendung einer Multimetalloxid-Verbindung erhältlich ist, für die Polyurethansynthese, als Kraftstoffadditiv oder als Tensid.

Darüber hinaus können die nach einem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Polyetherole auch in Lacken, als Betonverflüssiger, als Emulgatoren oder als Dispergiermittel eingesetzt werden.

5

Im folgenden wird die vorliegende Erfindung anhand einiger Beispiele näher erläutert.

BEISPIELE

10

1. Herstellvorschrift Katalysator:

Unter Rühren wurden 583,0 g Sb_2O_3 (2 Mol; Fa. Merck KGaA, Darmstadt) in 4 l Wasser suspendiert. Die erhaltene Suspension wurde bei Raumtemperatur (25°C) mit 498,6 g einer 30 Gew.-%igen wässrigen H_2O_2 -Lösung (4,4 Mol H_2O_2 ; Fa. Merck KGaA, Darmstadt) versetzt. Anschließend wurde die Suspension unter weiterem Rühren innerhalb von 1 Stunde auf ca 100°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 5 Stunden lang unter Rückfluß gehalten. In die 100°C heiße Suspension wurde innerhalb von 30 Minuten eine Lösung von 438,98 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (2 Mol; Fa. Merck KGaA, Darmstadt) zugegeben, wobei sich die Temperatur des wässrigen Gesamtgemisches auf ca. 65°C erniedrigte. Bei dieser Temperatur wurden anschließend 272,0 g einer 25 Gew.-%igen wässrigen Ammoniak-Lösung (4 Mol) zugegeben. Die wässrige Suspension wurde 2 Stunden lang bei 80°C nachgerührt und anschließend auf Raumtemperatur (25°C) abgekühlt. Schließlich wurde die wässrige Suspension sprühtrocknet (Eingangstemperatur: 365°C, Ausgangstemperatur: 110°C). Dabei fiel ein rieselfähiges Sprühpulver an (Produkt A).

Ein Teil des Sprühpulvers (Produkt A) wurde in einem Drehrohrföfen (1 l Innenvolumen) unter Durchleiten von 10 NI/h Luft mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 1°/min auf 150°C erhitzt und bei dieser Temperatur 2 Stunden gehalten (Produkt B).

Ein weiterer Teil des Sprühpulvers (Produkt A) wurde in analoger Weise auf eine Kalzinationstemperatur von 200°C erhitzt und bei dieser Temperatur 2 Stunden gehalten (Produkt C).

Teile des Produkts C wurden jeweils mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 3°/min auf eine Kalzinationstemperatur von 300°C (Produkt D), 400°C (Produkt E), 500°C (Produkt F), 600°C (Produkt G) und 700°C (Produkt H) erhitzt und dort
 5 jeweils 2 Stunden gehalten.

Die erhaltenen Produkte A bis H wurden mit unterschiedlichen Methoden charakterisiert (Tabelle 1). Bei Röntgenbeugungsuntersuchungen erwiesen sich alle Produkte (A – H) als eindeutig kristallin. Dabei zeigten die bei Kalzinationstemperaturen von $\leq 500^\circ\text{C}$ erhaltenen Produkte A – F das XRD-Diagramm 07-0303 der JCPDS-Kartei und damit das Vorliegen einer Kristallstruktur, die isotyp ist zur kubischen Struktur des Minerals Partzite [Partzite = $\text{Cu}_2\text{Sb}_2(\text{O},\text{OH})_7$]. Das XRD-Diagramm des Partzites zeigt im übrigen eine analoge Reflexabfolge wie das XRD-Diagramm des kubischen Sb_6O_{13} (JCPDS-Kartei No. 33-0111). Eine Vermessung der Röntgenreflexe für die bei Kalzinationstemperaturen von $\leq 500^\circ\text{C}$
 15 erhaltenen Produkte A – F führte zu folgenden Werten:

Reflex	d [\AA]	I [%]
1	$5,87 \pm 0,04$	20 ± 15
2	$3,07 \pm 0,03$	30 ± 20
3	$2,94 \pm 0,03$	100
4	$2,55 \pm 0,03$	30 ± 15
5	$2,34 \pm 0,03$	7 ± 6
6	$1,96 \pm 0,03$	14 ± 10
7	$1,80 \pm 0,03$	50 ± 20
8	$1,72 \pm 0,03$	15 ± 13
9	$1,55 \pm 0,02$	14 ± 12
10	$1,53 \pm 0,02$	40 ± 20
11	$1,47 \pm 0,02$	12 ± 10

Dagegen zeigten die Kalzinationsprodukte G und H, die bei Temperaturen von $\geq 600^\circ\text{C}$ erhaltenen wurden, das XRD-Diagramm 38-0453 und damit die tetragonale Kristallstruktur des wasserfreien ZnSb_2O_6 (Ordonezite) auf.
 20

- Desweiteren wurde die spezifische BET-Oberfläche der Kalzinationsprodukte bestimmt (nach DIN 66 131 durch Gasadsorption (N_2) gemäß Brunner-Emmet-Teller). Dabei wiesen die bei 150 bis 400°C getemperten Produkte die gleiche BET-Oberfläche auf wie das unkalzinierte Sprühpulver ($62 \text{ m}^2/\text{g}$). Mit steigender
- 5 Kalzinationstemperatur nehmen die spezifischen BET-Oberflächen ab (vgl. Tabelle 1).

- Darüber hinaus wurden einige der Kalzinationsprodukte bezüglich ihrer Zusammensetzung analysiert (Tabelle 1). Aus den gemessenen Gewichtsanteilen an Zn, Sb (und gegebenenfalls Ammonium und Acetat) wurde der jeweils verbleibende
- 10 Gehalt der Proben an O^{2-} und $(OH)^-$ berechnet. Diese Zusammensetzungen sind in der Tabelle 1 zusammengefasst („Stöchiometrie aus chem. Analyse“). Aus den jeweiligen Gehalten an Oxid und Hydroxid der Zinkantimonoxide wurde der Wert für n berechnet (Tabelle 1).

- 15 Wurden die Kalzinationsprodukte A bis H in einer DTG-TG-Apparatur (Netzsch STA 429) mit einer Aufheizrate von $5^\circ\text{C}/\text{min}$ an Luft (Durchflußrate $70 \text{ cm}^3 \text{ Luft}/\text{min}$) von Raumtemperatur (25°C) auf 1000°C aufgeheizt, so verlor die Probe mit zunehmender Temperatur an Gewicht. Als "Gew.-Verlust (DTG)" sind
- 20 in Tabelle 1 die Werte für den Gewichtsverlust angegeben, die sich aus der Differenz der Anfangsgewichte der Proben in der DTG-TG-Apparatur und den Gewichten der Proben bei 1000°C in der DTG-TG-Apparatur ergeben.

- Die aus dem Gewichtsanteil an Zn, Sb (und gegebenenfalls Ammonium und Acetat) berechneten Anteile an O^{2-} und $(OH)^-$ in den Produkten A bis H, die direkt in
- 25 einen n-Wert umgerechnet werden konnten, stimmten gut mit dem in der DTG-TG beobachteten Gewichtsverlust der Proben überein.

- 30 2. Alkoxylierung von Diolen (DPG) unter Zn-Antimonat-Katalyse

2.1 Dipropylenglykol + PO (Versuch E 243/01)

- 35 33,5 g (0,25 Mol) Dipropylenglykol wurden mit 1,5 g (1 Gew.% bezogen auf den Gesamtansatz) Zinkantimonoxid (Beispiel 1, Produkt H, Tabelle 1) versetzt.

Das Startergemisch wurde unter Vakuum (20 bis 25 mbar) 1,5 Stunden bei 110° C entwässert. Danach wurde das Reaktionsgemisch in einem 300 ml Druckautoklaven vorgelegt. Nach Druckprüfung und Inertisierung mit Stickstoff wurde das Reaktionsgemisch auf 135° C erhitzt und in Portionen zu je 50 ml 116 g (2,0 Mol) Propylenoxid über eine ISCO-Präzisionspumpe zugegast. Dabei stieg der Reaktorinnendruck auf 10 bis 14 bar an. Anschließend wurde unter diesen Bedingungen über 10 Stunden nachreagiert. Nach Reaktionsende kühlte man auf 50° C ab. Bei geöffnetem Abgasventil und 50° C wurde 3 Stunden nachgerührt, 3 mal mit Stickstoff gespült, auf Raumtemperatur abgekühlt und das erhaltene Produkt bilanziert. Nach Bilanz wurde ein Umsatz von 1:1,01 molar (Starter : PO) erreicht. Das erhaltene Produkt wurde über Tiefenfilter druckfiltriert.

Das erhaltene Produkt wies eine Polydispersität von $D = 1,01$ (gemessen mittels GPC), ein Molekulargewicht von $M_w = 151,7$ g/Mol (gemessen mittels GPC), eine Jodzahl von $JZ(K) < 1$ g Jod/100 g und einen Restmetallgehalt von 12 ppm Antimon und 1 ppm Zink auf.

2.2 Dipropylenglykol + PO (Versuch E 247/01)

33,5 g (0,25 Mol) Dipropylenglykol wurden mit 1,5 g (1 Gew.% bezogen auf Gesamtansatz) Zinkantimonoxid (Beispiel 1, Produkt E, Tabelle 1) versetzt. Das Startergemisch wurde unter Vakuum (20 bis 25 mbar) 1,5 Stunden bei 110° C entwässert. Danach wurde das Reaktionsgemisch in einem 300 ml Druckautoklaven vorgelegt. Nach Druckprüfung und Inertisierung mit Stickstoff wurde das Reaktionsgemisch auf 135° C erhitzt und in Portionen zu je 50 ml 116 g (2,0 Mol) Propylenoxid über eine ISCO-Präzisionspumpe zugegast. Dabei stieg der Reaktorinnendruck auf 15 bis 16 bar an. Anschließend wurde unter diesen Bedingungen über 10 Stunden nachreagiert. Nach Reaktionsende kühlte man auf 50° C ab. Bei geöffnetem Abgasventil und 50° C wurde 3 Stunden nachgerührt, 3 mal mit Stickstoff gespült, auf Raumtemperatur abgekühlt und das erhaltene Produkt bilanziert. Nach Bilanz wurde ein Umsatz von 1:1,1 molar (Starter : PO) erreicht. Das erhaltene Produkt wurde über Tiefenfilter druckfiltriert.

Das erhaltene Produkt wies eine Polydispersität von $D = 1,02$ (gemessen mittels GPC), ein Molekulargewicht von $M_w = 156,2$ g/Mol (gemessen mittels GPC), eine Jodzahl von JZ(K) 1 g Jod/100 g und einen Restmetallgehalt von 510 ppm Antimon und < 1 ppm Zink auf.

5

2.3 Vergleichsbeispiel: Dipropylenglykol + PO (Versuch E 248/01)

- 33,5 g (0,25 Mol) Dipropylenglykol wurden mit 1,5 g (1 Gew.% bezogen auf den Gesamtansatz) $ZnSb_2O_7(OH)_{11,04}$ $\{= Zn[SbO_{0,24}(OH)_{2(3-0,24)}]_2\}$ (hergestellt gemäß Beispiel 1 der EP-A 1 002 821, Katalysator A, BET-Oberfläche 11,5 m²/g) versetzt. Das Startergemisch wurde unter Vakuum (20 bis 25 mbar) 1,5 Stunden bei 110° C entwässert. Danach wurde das Reaktionsgemisch in einem 300 ml Druckautoklaven vorgelegt. Nach Druckprüfung und Inertisierung mit Stickstoff wurde das Reaktionsgemisch auf 135° C erhitzt und in Portionen zu je 50 ml 116 g (2,0 Mol) Propylenoxid über eine ISCO-Präzisionspumpe zugegast. Dabei stieg der Reaktorinnendruck auf 15 bar an. Anschließend wurde unter diesen Bedingungen über 10 Stunden nachreagiert. Nach Reaktionsende kühlte man auf 50° C ab. Bei geöffnetem Abgasventil und 50° C wurde 3 Stunden nachgerührt, 3 mal mit Stickstoff gespült, auf Raumtemperatur abgekühlt und das erhaltene Produkt bilanziert. Nach Bilanz wurde ein Umsatz von 1:1,8 molar (Starter : PO) erreicht. Das erhaltene Produkt wurde über Tiefenfilter druckfiltriert.

- Das erhaltene Produkt wies eine Polydispersität von $D = 1,075$ (Komponenten im höher molekularen Bereich, gemessen mittels GPC), ein Molekulargewicht von $M_w = 181,3$ g/Mol (gemessen mittels GPC), eine Jodzahl von JZ(K) 1 g Jod/100 g und einen Restmetallgehalt von 145 ppm Antimon und 9 ppm Zink auf.

25

Tabelle 1: Zinkantimonoxide, hergestellt aus Sb_2O_3

Produkt	Kalzinat. Temp. [°C]	Chem. Analyse [Gew.-%]			Stöchiometrie aus chemischer Analyse	n	Gewichtsverlust aus Zusammensetzung [%]	Gew.-Verlust (DTG) [%]	XRD-Diagramm	spez. BET-Oberfläche [m ² /g]
		Zn	Sb	NH ₄ CH ₃ COO						
A	keine	15,4	56	0,67	1,7	$\text{Zn}[\text{SbO}_{2,52}(\text{OH})_{2(3-2,52)}]_2$	2,52	6,3	$\text{Cu}_2\text{Sb}_2(\text{O},\text{OH})_7$	62
B	150	15,5	56	0,57	1,4	$\text{Zn}[\text{SbO}_{2,50}(\text{OH})_{2(3-2,50)}]_2$	2,50	5,6	$\text{Cu}_2\text{Sb}_2(\text{O},\text{OH})_7$	61
C	200	15,7	57	0,44	0,79	$\text{Zn}[\text{SbO}_{2,60}(\text{OH})_{2(3-2,60)}]_2$	2,60	4,2	$\text{Cu}_2\text{Sb}_2(\text{O},\text{OH})_7$	63
D	300	16,0	59	0,20	0,02	$\text{Zn}[\text{SbO}_{2,84}(\text{OH})_{2(3-2,84)}]_2$	2,84	1,7	$\text{Cu}_2\text{Sb}_2(\text{O},\text{OH})_7$	63
E	400								$\text{Cu}_2\text{Sb}_2(\text{O},\text{OH})_7$	62
F	500	16,2	60			$\text{Zn}[\text{SbO}_{2,98}(\text{OH})_{2(3-2,98)}]_2$	2,98	1,2	$\text{Cu}_2\text{Sb}_2(\text{O},\text{OH})_7$	58
G	600								ZnSb_2O_6	46
H	700								ZnSb_2O_6	1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Polyetherols, umfassend die Umsetzung mindestens eines Alkylenoxids mit mindestens einer Starterverbindung in Gegenwart eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass eine Multimetalloxid-Verbindung der allgemeinen Formel I als Katalysator eingesetzt wird:



in der

- M^1 mindestens ein Element der Gruppen IA, IIA, IIIA, IVA, VA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB und/oder VIIIB des Periodensystems der Elemente ist,
 - M^2 mindestens ein Element der Gruppen IVA, VA und/oder VIA des Periodensystems der Elemente ist,
 - n eine gebrochene oder ganze Zahl von 2 bis 3 ist,
 - p 0 oder eine gebrochene oder ganze Zahl größer als 0 ist,
 - q eine gebrochene oder ganze Zahl größer als 0 ist, und
 - x eine gebrochene oder ganze Zahl von 1 bis 20 ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator eine Multimetalloxid-Verbindung der allgemeinen Formel I eingesetzt wird, die mindestens eine der folgenden Eigenschaften erfüllt:

- (1') p ist 1;
- (2') q ist 1;
- (3') x ist eine ganze oder gebrochene Zahl von 1,8 bis 3,2;
- (4') das Metall M^2 ist Antimon;

- (5') das Metall M^1 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zink und Aluminium; und
- (6') n ist eine ganze oder gebrochene Zahl von größer 2 bis 3.

- 5 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall M^1 Zink oder Aluminium ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Multimetalloxid-Verbindung der allgemeinen Formel I eine Kristallstruktur aufweist, die isotyp ist zur Struktur des Minerals Partzite.
- 10 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Multimetalloxid-Verbindung der allgemeinen Formel I eine spezifische BET-Oberfläche von 15 bis 500 m^2/g aufweist.
- 15 6. Verfahren zur Herstellung eines Polyetherols nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung der entsprechenden Multimetalloxid-Verbindung Sb_2O_3 oder Sb_2O_4 eingesetzt wird.
- 20 7. Verfahren zur Herstellung eines Polyetherols nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Starterverbindung eine OH-mono- oder polyfunktionelle Verbindung ist.
- 25 8. Verwendung einer Multimetalloxid-Verbindung der allgemeinen Formel I, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 6 definiert ist, als Katalysator zur Herstellung eines Polyetherols aus mindestens einem Alkylenoxid und mindestens einer Starterverbindung.
9. Polyetherol, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.
- 30 10. Verwendung eines Polyetherols nach Anspruch 9 für die Polyurethansynthese, als Kraftstoffadditiv oder als Tensid.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Res'd PCT/PTO 08 MAR 2005

International Application No.
PCT/EP 03/1009

10/526937

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G65/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 002 821 A (ENICHEM SPA) 24 May 2000 (2000-05-24) claim 20; examples 1-11 column 1, line 3-9	1, 3-10
A		2
A	EP 0 516 017 A (HOECHST AG) 2 December 1992 (1992-12-02) the whole document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 February 2004

Date of mailing of the international search report

09/02/2004

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2220 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kositza, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 92/10109

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1002821	A	24-05-2000	IT 1982497 A1 19-05-2000
		EP 1002821 A1 24-05-2000	
		US 6201101 B1 13-03-2001	
EP 0516017	A	02-12-1992	DE 4117935 A1 03-12-1992
		AT 143031 T 15-10-1996	
		AU 646953 B2 10-03-1994	
		AU 1728592 A 03-12-1992	
		BR 9202056 A 19-01-1993	
		CA 2070056 A1 01-12-1992	
		DE 59207158 D1 24-10-1996	
		EP 0516017 A2 02-12-1992	
		ES 2093140 T3 16-12-1996	
		JP 5246922 A 24-09-1993	
		MX 9202555 A1 01-11-1992	
		US 5210323 A 11-05-1993	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGESTANDES
IPK 7 C08G65/26

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 002 821 A (ENICHEM SPA) 24. Mai 2000 (2000-05-24)	1,3-10
A	Anspruch 20; Beispiele 1-11 Spalte 1, Zeile 3-9	2
A	EP 0 516 017 A (HOECHST AG) 2. Dezember 1992 (1992-12-02) das ganze Dokument	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderschaftlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderschaftlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

g Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Februar 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09/02/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5816 Patentlaan 2
NL - 2260 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kositza, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBEREICH I
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen
PCT/EP/93/10109

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1002821	A	24-05-2000	IT 1982497 A1 19-05-2000
		EP 1002821 A1 24-05-2000	
		US 6201101 B1 13-03-2001	
EP 0516017	A	02-12-1992	DE 4117935 A1 03-12-1992
		AT 143031 T 15-10-1996	
		AU 646953 B2 10-03-1994	
		AU 1728592 A 03-12-1992	
		BR 9202056 A 19-01-1993	
		CA 2070056 A1 01-12-1992	
		DE 59207158 D1 24-10-1996	
		EP 0516017 A2 02-12-1992	
		ES 2093140 T3 16-12-1996	
		JP 5246922 A 24-09-1993	
		MX 9202555 A1 01-11-1992	
		US 5210323 A 11-05-1993	